

⑨ 日本国特許庁 (JP) ⑩ 特許出願公開
⑪ 公開特許公報 (A) 平2-235683

⑫ Int. Cl. 5
B 41 M 5/26

識別記号 庁内整理番号
6956-2H B 41 M 5/18

⑬ 公開 平成2年(1990)9月18日
101 C

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全8頁)

⑭ 発明の名称 感熱記録材料

⑮ 特願 平1-56788
⑯ 出願 平1(1989)3月8日

⑰ 発明者 後藤 寛 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
⑱ 出願人 株式会社リコー 東京都大田区中馬込1丁目3番6号
⑲ 代理人 弁理士 池浦 敏明 外1名

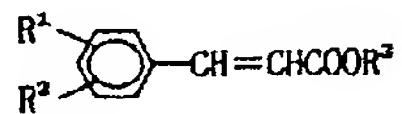
明細書

1. 発明の名称

感熱記録材料

2. 特許請求の範囲

(1) 通常無色ないし淡色のロイコ染料と該ロイコ染料を加熱接触時発色せしめる顔色剤とを含有する感熱記録材料において、更に下記一般式で表わされる化合物を含有させたことを特徴とする感熱記録材料。



(式中、R¹及びR²は水素原子、水酸基、低級アルキル基、低級アルコキシ基、ハロゲン原子、ニトロ基、アシルオキシ基、アラルキルオキシ基又はアリールオキシ基を表す。但し、R¹及びR²の両者が水素原子又は水酸基である場合を除く。また、R³はアルキル基、アシル基、アラルキル基又はアリール基を表す。)

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は感熱記録材料に関し、特に熱応答性に優れた高感度の感熱記録材料に関する。

[従来の技術]

感熱記録材料は一般に支持体上に電子供与性の通常無色ないし淡色のロイコ染料と電子受容性の顔色剤とを主成分とする感熱記録層を設けたもので、熱ヘッド、熱ペン、レーザー光等で加熱することによりロイコ染料と顔色剤とが瞬時反応し、記録画像が得られるもので、特公昭43-4160号、特公昭45-14039号公報等に開示されている。このような感熱記録材料は、比較的簡単な装置で記録が得られ、保守が容易であること、騒音の発生がないことなどの利点があり、計測用記録計、ファクシミリ、プリンター、コンピューターの端末機、ラベル、乗車券等自動券売機等広範囲の分野に利用されている。特にファクシミリにおいては、感熱方式の需要が大巾に伸びてきている上に、送信コスト低減のために高速化されつつある。このようなファクシミリの高速化に対応して、感熱記録材料の高感度化が求められるようになってきた。

高速化されたファクシミリは、A4の標準原稿を数秒から20秒で受送信するため、ファクシミリサーマルヘッドに流れる電流も、数ミリ秒以下という非常に短い時間の繰返しであり、それによって発生した熱エネルギーを感熱記録シートへ伝達し、画像形成反応を行なわしめるものである。

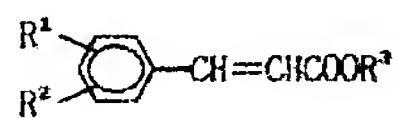
この様に短時間に伝達された熱エネルギーで画像形成反応を行なうには、熱応答性に優れた感熱記録材料であることが必要である。熱応答性を上げる為には、顕色剤とロイコ染料との相溶性を向上させねばならない。これには必要に応じて増感剤が使用される。増感剤は、伝達された熱エネルギーによりそれ自身が融解する際、近傍のロイコ染料及び顕色剤を溶解ないしは内包して発色反応を促進させる働きを有する為、増感剤の熱応答性を向上せしめることも感熱記録材料を高感度化する一つの方法である。

この様な方法としては、特開昭48-19231号公報にはワックス類を、特開昭49-34842号、特開昭50-149353号、特開昭52-106746号、特開昭53-5636

従って、本発明は、発色感度及び発色濃度が充分で、高速記録用として適する感熱記録材料を提供することを目的とする。

[課題を解決するための手段]

本発明によれば、通常無色ないし淡色のロイコ染料と該ロイコ染料を加熱接触時発色せしめる顕色剤とを含有する感熱記録材料において、更に下記一般式で表わされる化合物を含有させたことを特徴とする感熱記録材料が提供される。



(式中、R¹及びR²は水素原子、水酸基、低級アルキル基、低級アルコキシ基、ハロゲン原子、ニトロ基、アシルオキシ基、アラルキルオキシ基又はアリールオキシ基を表わす。但し、R¹及びR²の両者が水素原子又は水酸基である場合を除く。また、R²はアルキル基、アシル基、アラルキル基又はアリール基を表わす。)

即ち、本発明の感熱記録材料は、増感剤として前記一般式で表わされる化合物を含有することに

号公報等には、含窒素化合物、カルボン酸エステル等を、特開昭57-64593号、特開昭58-87094号公報等にはナフトール誘導体を、特開昭57-64592号、特開昭57-185187号、特開昭57-191089号、特開昭58-110289号公報等にはナフトエ酸誘導体を、特開昭57-148688号、特開昭57-182483号、特開昭58-112788号、特開昭58-162379号公報等には安息香酸エステル誘導体を、特開昭60-122193号公報にはパラベンジルビフェニルを、特開昭61-272189号公報には4-アリルオキシビフェニル等を、特開昭60-56588号公報にはジフェノキシエタン類を、特開昭61-242884号公報にはスルフィド類を、特開昭62-48588号、特開昭62-53876号公報等にはけい皮酸エステル類を、特開昭63-21181号公報にはスチレン誘導体を、添加することが開示されている。

[発明が解決しようとする課題]

ところが、これらの方針に基づいて製造した感熱記録材料は、発色感度及び発色濃度の点で未だ充分なものであるとは言い難い。

より、発色感度、発色濃度が充分で、熱応答性に優れた高感度のものとなる。

本発明で用いる前記一般式で表わされる化合物は、感熱記録材料としての保存安定性及び感度の点から、融点50~150℃のものが好ましく、特に70~130℃のものが好ましい。以下に本発明の前記一般式で表わされる化合物の好ましい具体例とその融点を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

化合物No	構造式	融点
1		87~87.5°C
2		124~125°C
3		111~113°C
4		85°C

化合物No	構造式	融点	化合物No	構造式	融点
5		75~77°C	14		76~77°C
6		104~105°C	15		78~79°C
7		88~89°C	16		130~131°C
8		69°C	17		119~136°C
9		129°C	18		112~113°C
10		125°C	19		136°C
11		68~69°C	20		57~58°C
12		65°C	21		100°C
13		77°C	22		132°C

化合物No	構造式	融点	化合物No	構造式	融点
23		87°C	31		119~120°C
24		61°C	32		120°C
25		64°C	33		74.5~75.5°C
26		79°C	34		102~103°C
27		104~105°C	35		102°C
28		63~64°C	36		115.6~116.4°C
29		116°C	37		66.8~67.5°C
30		124°C	38		95.5~96°C

化合物No	構造式	融点
39		57.6-58.5°C

上記一般式の化合物は公知の方法により容易に得られる。

本発明による増感剤は、通常顕色剤に対して5重量%以上添加される。好ましい量は10~400重量%であり、特に20~300重量%が好ましい。添加量が5重量%未満では感度向上効果が充分でなく、400重量%より多い添加では経済的に不利な場合が生じると共に、熱可融性物質が多くなるため、希釈効果が表われ、充分な発色濃度が得られない。

本発明において用いられるロイコ染料は単独又は2種以上混合して適用されるが、このようなロイコ染料としては、この種の感熱材料に適用されているものが任意に適用され、例えば、トリフェニルメタン系、フルオラン系、フェノチアジン系、オーラミン系、スピロビラン系等の染料のロイコ化合物が好ましく用いられる。このようなロイコ

染料の具体例としては、以下に示すようなものが挙げられる。

3,3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-6-フタリド、

3,3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-6-ジメチルアミノフタリド(別名クリスタルバイオレットラクトン)、

3,3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-6-ジエチルアミノフタリド、

3,3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-6-クロルフタリド、

3,3-ビス(p-ジブチルアミノフェニル)フタリド、

3-シクロヘキシルアミノ-6-クロルフルオラン、

3-ジメチルアミノ-5,7-ジメチルフルオラン、

3-N-メチル-N-イソブチル-6-メチル-7-アニリノフルオラン、

3-N-エチル-N-アミル-6-メチル-7-アニリノフルオラン、

ル-7-アニリノフルオラン、

3-N-メチル-N-シクロヘキシルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、

3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、

3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-(2',4'-ジメチルアニリノ)フルオラン、

3-(N,N-ジエチルアミノ)-5-メチル-7-(N,N-ジベンジルアミノ)フルオラン、

ベンゾイルロイコメチレンブルー、

6'-クロロ-8'-メトキシ-ベンゾインドリノ-ピリロスピラン、

6'-ブロモ-3'-メトキシ-ベンゾインドリノ-ピリロスピラン、

3-(2'-ヒドロキシ-4'-ジメチルアミノフェニル)-3-(2'-メトキシ-5'-クロルフェニル)フタリド、

3-(2'-ヒドロキシ-4'-ジメチルアミノフェニル)-3-(2'-メトキシ-5'-ニトロフェニル)フタリド、

- 3-ジエチルアミノ-7-クロロフルオラン、
- 3-ジエチルアミノ-7-メチルフルオラン、
- 3-ジエチルアミノ-7,8-ベンズフルオラン、
- 3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-クロロフルオラン、
- 3-(N-p-トリル-N-エチルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、
- 3-ビロリジノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、
- 2-(N-(3'-トリフルオルメチルフェニル)アミノ)-6-ジエチルアミノフルオラン、
- 2-(3,6-ビス(ジエチルアミノ)-9-(o-クロルアニリノ)キサンチル安息香酸ラクタム)、
- 3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-(2'-トリクロロメチルアニリノ)フルオラン、
- 3-ジエチルアミノ-7-(o-クロルアニリノ)フルオラン、
- 3-ジブチルアミノ-7-(o-クロルアニリノ)フルオラン、
- 3-N-メチル-N-イソアミルアミノ-6-メチ

3-(2'-ヒドロキシ-4'-ジエチルアミノフェニル)-3-(2'-メトキシ-5'-メチルフェニル)フタリド、
 3-(2'-メトキシ-4'-ジメチルアミノフェニル)-3-(2'-ヒドロキシ-4'-クロル-5'-メチルフェニル)フタリド、
 3-モルホリノ-7-(N-プロピルトリフルオロメチルアニリノ)フルオラン、
 3-ピロリジノ-7-トリフルオロメチルアニリノフルオラン、
 3-ジエチルアミノ-5-クロロ-7-(N-ベンジルトリフルオロメチルアニリノ)フルオラン、
 3-ピロリジノ-7-(ジ-p-クロルフェニル)メチルアミノフルオラン、
 3-ジエチルアミノ-5-クロル-7-(α -フェニルエチルアミノ)フルオラン、
 3-(N-エチル-p-トルイジノ)-7-(α -フェニルエチルアミノ)フルオラン、
 3-ジエチルアミノ-7-(o-メトキシカルボニルフェニルアミノ)フルオラン、

3-ジエチルアミノ-5-メチル-7-(α -フェニルエチルアミノ)フルオラン、
 3-ジエチルアミノ-7-ビペリジノフルオラン、
 2-クロロ-3-(N-メチルトルイジノ)-7-(p-n-ブチルアニリノ)フルオラン、
 3-(N-メチル-N-イソプロピルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、
 3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、
 3,6-ビス(ジメチルアミノ)フルオレンスピロ(9,3')-6'-ジメチルアミノフタリド、
 3-(N-ベンジル-N-シクロヘキシルアミノ)-5,6-ベンゾ-7- α -ナフチルアミノ-4'-プロモフルオラン、
 3-ジエチルアミノ-6-クロル-7-アニリノフルオラン、
 3-N-エチル-N-(2-エトキシプロピル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、
 3-N-エチル-N-テトラヒドロフルフリルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、

3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-メシチジノ-4'、5'-ベンゾフルオラン等。
 また本発明で用いる顔色剤としては、前記ロイコ染料を加熱接触時発色させる電子受容性の種々の化合物、例えばフェノール性化合物、チオフェノール性化合物、チオ尿素誘導体、有機酸及びその金属塩等が好ましく適用され、その具体例としては以下に示すようなものが挙げられる。
 4,4'-イソプロピリデンビスフェノール、
 4,4'-イソプロピリデンビス(o-メチルフェノール)、
 4,4'-セカンダリーブチリデンビスフェノール
 4,4'-イソプロピリデンビス(2-ターシャリーブチルフェノール)、
 4,4'-シクロヘキシリデンジフェノール、
 4,4'-イソプロピリデンビス(2-クロロフェノール)、
 2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-ターシャリーブチルフェノール)、

2,2'-メチレンビス(4-エチル-6-ターシャリーブチルフェノール)、
 4,4'-ブチリデンビス(6-ターシャリーブチル-2-メチルフェノール)、
 1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-ターシャリーブチルフェニル)ブタン、
 1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-シクロヘキシルフェニル)ブタン、
 4,4'-チオビス(6-ターシャリーブチル-2-メチルフェノール)、
 4,4'-ジフェノールスルホン、
 4,4'-イソプロポキシ-4'-ヒドロキシジフェニルスルホン、
 4-ベンジロキシ-4'-ヒドロキシジフェニルスルホン、
 4,4'-ジフェノールスルホキシド、
 p-ヒドロキシ安息香酸イソプロピル、
 p-ヒドロキシ安息香酸ベンジル、
 プロトカテキュ酸ベンジル、
 没食子酸ステアリル、

没食子酸ラウリル、
没食子酸オクチル、
1,7-ビス(4-ヒドロキシフェニルチオ)-3,5-
ジオキサヘプタン、
1,5-ビス(4-ヒドロキシフェニルチオ)-3-
オキサペンタン、
1,3-ビス(4-ヒドロキシフェニルチオ)-プロ
パン、
1,3-ビス(4-ヒドロキシフェニルチオ)-2-
ヒドロキシプロパン、
 N,N' -ジフェニルチオ尿素、
 N,N' -ジ(-クロロフェニル)チオ尿素、
サリチルアニリド、
5-クロロ-サリチルアニリド、
サリチル-O-クロロアニリド、
2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸、
2-ヒドロキシ-1-ナフトエ酸、
1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、
ヒドロキシナフトエ酸の亜鉛、アルミニウム、
カルシウム等の金属塩、

ビス-(4-ヒドロキシフェニル)酢酸メチルエス
テル、
ビス-(4-ヒドロキシフェニル)酢酸ベンジルエ
ステル、
1,3-ビス(4-ヒドロキシクミル)ベンゼン、
1,4-ビス(4-ヒドロキシクミル)ベンゼン、
2,4'-ジフェノールスルホン、
3,3'-ジアリル-4,4'-ジフェノールスルホン、
 α,α -ビス(4-ヒドロキシフェニル)- α -メチ
ルトルエン、
チオシアノ酸亜鉛のアンチピリン錯体、
テトラブロモビスフェノールA、
テトラブロモビスフェノールS等。

本発明においては、前記ロイコ染料、顕色剤及び増感剤を支持体上に結合支持させるために、慣用の種々の結合剤を適宜用いることができる。例えば、ポリビニルアルコール、澱粉及びその誘導体、メトキシセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、エチルセルロース等のセルロース誘導

体、ポリアクリル酸ソーダ、ポリビニルピロリドン、アクリルアミド/アクリル酸エステル共重合体、アクリルアミド/アクリル酸エステル/メタクリル酸三元共重合体、ステレン/無水マレイン酸共重合体アルカリ塩、イソブチレン/無水マレイイン酸共重合体アルカリ塩、ポリアクリルアミド、アルギン酸ソーダ、ゼラチン、カゼイン等の水溶性高分子の他、ポリ酢酸ビニル、ポリウレタン、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステル、塩化ビニル/酢酸ビニル共重合体、エチレン/酢酸ビニル共重合体等のエマルジョンやステレン/ブタジエン共重合体、ステレン/ブタジエン/アクリル系共重合体等のラテックス等が挙げられる。

また、本発明においては、前記ロイコ染料、顕色剤及び増感剤と共に、必要に応じ、更に、この種の感熱記録材料に慣用される補助添加成分、例えば、填料、滑剤、分散剤、紫外線吸収剤、界面活性剤、蛍光染料等を併用することができる。この場合、填料としては、例えば、炭酸カルシウム、

シリカ、酸化亜鉛、酸化チタン、水酸化アルミニウム、水酸化亜鉛、硫酸バリウム、クレー、タルク、表面処理されたカルシウムやシリカ等の無機系微粉末の他、尿素-ホルマリン樹脂、ステレン/メタクリル酸共重合体、ポリスチレン樹脂等の有機系の微粉末を挙げることができる。また滑剤としては、例えば高級脂肪酸又はそのエステル、アミド若しくは金属塩の他、各種ワックス類が挙げられる。

なお、本発明においては、支持体と感熱発色層の間に、必要に応じアンダーコート層として填料、結合剤等を含有する層を設けることもできる。この場合、填料及び結合剤の具体例としては、前記感熱発色層において例示されたものと同様のものが挙げられる。

さらに、本発明の感熱記録材料は、サーマルヘッド等とのマッチング性向上や、記録画像保存性をより高める等の目的によって、感熱発色層の上に保護層を設けることも可能であるが、この場合、保護層を構成する成分としては前記の填料、結合

剤、界面活性剤を用いることもできる。

本発明の感熱記録材料は、例えば、前記した各成分を含む感熱発色層形成用塗液を、紙、合成紙、プラスチックフィルムなどの適当な支持体上に塗布し、乾燥することによって製造される。

[発明の効果]

本発明の感熱記録材料は、発色感度、発色濃度が充分で高速記録用として適する、熱応答性に優れた高感度ものである。

[実施例]

次に、本発明を実施例により更に詳細に説明する。なお、以下に示す%は重量基準である。

参考例1

2-ベンゾイルオキシケイ皮酸メチルエステル (trans-form) [化合物具体例No.1] の合成

trans-O-クマル酸メチルエステル17.8gを無水ベンゼン200mlに溶解し、これに無水ビリジン20mlを加え攪拌した。更に、塩化ベンゾイル16.9gをゆっくり滴下し、滴下後1時間煮沸還流した。

次いで、氷冷した1N塩酸水溶液300ml中に反応液

4-メトキシケイ皮酸-2'-メトキシフェニルエス

テル [化合物具体例No.34] の合成

P-メトキシケイ皮酸17.8g、o-メトキシフェノール24.9g及びメタンスルホン酸0.1gを無水キシレン200mlに溶解混合し、12時間煮沸還流した。次いで、5%水酸化ナトリウム水溶液160ml中に反応液を注ぎ、しばらく攪拌する。しばらく放置後、有機層を分液し、水でよく洗浄後、無水硫酸ナトリウムで乾燥する。溶媒を減圧留去し、残渣をシクロヘキサン-ベンゼン混合液で再結晶し、白色結晶の目的物21.1gを得た。融点102~103℃。

参考例4

4-ベンゾイルオキシケイ皮酸-4'-クロルベンジ

ルエステル [化合物具体例No.38] の合成

P-クマル酸-P-クロルベンジルエステル28.9gを無水ベンゼン200mlに溶解し、これに無水ビリジン20mlを加え攪拌した。更に、塩化ベンゾイル16.9gをゆっくり滴下し、滴下後1時間煮沸還流した。次いで、氷冷した1N塩酸水溶液300mlに注ぎ、しばらく攪拌する。しばらく放置後、有機層を分

を注ぎ、しばらく攪拌する。しばらく放置後、有機層を分液し、5%炭酸ナトリウム水溶液で洗浄し、更に水でよく洗浄後、無水硫酸ナトリウムで乾燥する。溶媒を減圧留去し、残渣をシクロヘキサン-ベンゼン混合液で再結晶し、白色結晶の目的物25.1gを得た。融点87~87.5℃。

参考例2

4-クロルけい皮酸ベンジルエステル [化合物具体例No.33] の合成

P-クロルけい皮酸18.3g及びベンジルプロマイド18.8gをジオキサン200ml中で加熱溶解し、40%水酸化カリウム水溶液14.7gを攪拌下15分間で滴下し、更に5時間煮沸還流した。次いで溶媒を減圧留去し、残渣に酢酸エチルと水を加え分液し、有機層を5%炭酸ナトリウム水溶液で洗い、更に水でよく洗浄後、無水硫酸ナトリウムで乾燥する。溶媒を減圧留去し、残渣をシクロヘキサンで再結晶し、白色結晶の目的物21.4gを得た。融点74.5~75.5℃。

参考例3

液し、5%炭酸ナトリウム水溶液で洗浄し、更に水でよく洗浄後、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。次いで、溶媒を減圧留去し、残渣をシクロヘキサン-ベンゼン混合液で再結晶し、白色結晶の目的物31.8gを得た。融点95.5~96℃。

実施例1

3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン20gを1%ポリビニルアルコール水溶液80gと共にポールミルで分散した。一方、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン50gを1%ポリビニルアルコール水溶液200gと共にポールミルで分散し、更に、参考例1の化合物50gを1%ポリビニルアルコール水溶液200gと共に同様に分散した。

これら3種の分散液を混合した後、炭酸カルシウムの40%分散液125gを加え、更にステアリン酸亜鉛の25%分散液40g、10%ポリビニルアルコール水溶液300gを加え、充分攪拌して塗液とした。塗液を坪量48g/m²の原紙に固形分塗布量として6g/m²となる様に塗布、乾燥し、スーパーカレンダーで処理して本発明の感熱記録材料を得た。

実施例 2

実施例1で用いた参考例1の化合物50gの代わりに参考例2の化合物50gを用いた以外は、実施例1と同様にして本発明の感熱記録材料を得た。

実施例 3

実施例1で用いた参考例1の化合物50gの代わりに参考例3の化合物50gを用いた以外は、実施例1と同様にして本発明の感熱記録材料を得た。

実施例 4

実施例1で用いた参考例1の化合物50gの代わりに参考例4の化合物50gを用いた以外は、実施例1と同様にして本発明の感熱記録材料を得た。

比較例 1

実施例1で用いた参考例1の化合物50gの代わりにN-ヒドロキシメチルステアリン酸アミド50gを用いた以外は、実施例1と同様にして比較用の感熱記録材料を得た。

比較例 2

実施例1において、参考例1の化合物の分散液を除いた以外は、実施例1と同様にして比較用の感

熱記録材料を得た。

評 鑑

実施例及び比較例で得られた感熱記録材料について、感熱ファクシミリ試験機(松下電子部品㈱製)を用いて、印加パルス巾1.0及び1.2ミリ秒、印加電圧1600Vの条件で印字し、得られた画像の光学濃度をマクベス濃度計RD-918を用いて測定した。その結果を表-1に示す。

表-1

試 料	発 色 濃 度	
	1.0ミリ秒	1.2ミリ秒
実施例 1	0.96	1.13
" 2	1.01	1.17
" 3	0.92	1.09
" 4	0.94	1.11
比較例 1	0.47	0.69
" 2	0.26	0.38

表-1の結果から、本発明の感熱記録材料は、感應性に優れた高感度のものであることが判る。

特許出願人 株式会社 リコ一
代理人 弁理士 池浦敏明
(ほか1名)